彩色印刷 编号：161043

HFO-1234ze(Z)热解机理的 DFT 研究

张浩[1]，刘朝[1]，吴小阳[2]，曹宇[1]，徐肖肖[1]

（1.低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室，重庆大学动力工程学院，重庆 400030；

2. 重庆市特种设备检测研究院，重庆 401121）

摘 要:通过密度泛函理论（DFT）对 1,1,1,3-四氟丙烯（HFO-1234ze(Z)，$CF_3CH=CHF$）的热解反应路径进行研究，对可能得热解产物（CF_3H, CF_4, HF）进行了分析。结果表明：在均裂反应中，CF_3 自由基最易生成，其活化能为 210.25 kJ mol^{-1}。相比之下，由于较高的活化能，F 自由基最难产生。在随后的链式反应中，生成 CF_3H 所需的活化能最低为 64.23 kJ mol^{-1}。而生成 CF_4 和 HF 所需的活化能较高。本文从分子尺度研究了 HFO-1234ze 的热解机理并为研究有机工质的热稳定性提供了参考。

关键词：HFO-1234ze；热解；密度泛函理论（DFT）

Mechanism of Thermal Decomposition of HFO-1234ze(Z) by DFT Study

Zhang Hao[1], Liu Chao[1], Wu Xiao-Yang[2],Cao Yu[1], Xu Xiao-Xiao [1]

（1. Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technology & System, Ministry of Education, College of Power Engineer, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. Chongqing Special Equipment Inspection and Research Institute, Chongqing 401121, China）

Abstract: The reaction pathways of thermal decomposition of 1,1,1,3-tetrafluoro-1-propene（HFO-1234ze(Z), $CF_3CH=CHF$）were presented to investigate the formation mechanism of some possible products(CF_3H, CF_4, HF) by using density function theory (DFT) simulations. The results point out that CF_3 is the most preferred product in homolytic cleavage reaction with the lowest energy barrier of 210.25 kJ/mol. F radical is hard to be generated during thermal decomposition processes because of its higher energy barrier. In subsequent radical attacking chain reactions, a lower energy barrier (64.23 kJ/mol) is required to form CF_3H. CF_4 and HF will be generated with higher energy barriers. Our work presents the mechanism of thermal decomposition of HFO-1234ze from a molecule level and provides a reference for studying the thermal stability of organic working fluids.

Key word: HFO-1234ze; Thermal decomposition; Density function theory (DFT)

0 前言

近些年来，随着全球变暖趋势加剧，欧盟已经颁发了一系列的法律法规来限制氟化温室气体（F-gas）的排放。这就意味着，现今使用的一些 GWP 值超过 150 的制冷工质（如 R134a 等）将会逐渐被取代。第四代 HFO 系列制冷工质，如 1,1,1,3-四氟丙烯（HFO-1234ze(Z)，$CF_3CH=CHF$），其 ODP 值为 0，GWP 值为 6，在大气中的寿命只有 18 天，被认为是最有潜力的替代工质之一。HFO-1234ze(Z) 在 ASHRAE 标准中被列为 A1 类, 即为低毒不可燃物质，具有良好的物理化学性质。目前对 HFO-1234ze(Z)的研究较少而对其同分异构体 HFO-1234yf 的研究较多，主要集中在工质的热物理性质。Tanaka 等[1]通过实验研究了 HFO-1234yf 的临界温度、临界压力和临界密度等参数，发现与 R134a 的性质接近。之后，Yamada 等[2]比较了 HFO-1234yf 与其它常见 ORC 工质的性能系数，发现 HFO-1234yf 更适用于中低温 ORC 系统。在之后的许多研究中[3-5]表明 HFO-1234yf 与某些工质存在共沸现象。HFO-1234ze(Z)作为 HFO-1234yf 的同分异构体，热力性能差别不大，且价格较为低廉，在制冷循环、热泵以及有机朗肯循环（ORC）中应用前景较好。

收稿日期：2016-12-20

基金项目：国家自然科学基金资助项目（No. 51576019 和 No.51506013）

作者简介：张浩（1991-），男，硕士研究生，主要从事工质热稳定性研究。**通讯作者**：刘朝，教授，liuchao@cqu.edu.cn

但是，相比于制冷循环和热泵，ORC 系统更容易出现超温过热的情况，工质将发生热分解，导致系统热效率的下降。另外，工质热分解产生的不凝性气体和残留物可能还会对系统安全造成影响[6]。在选择 ORC 系统工质时，工质的热稳定性将是首要考虑的问题之一。国外学者对于工质的热稳定性研究起步较早。Angelino 等[7]通过实验对 5 种不同的 HFC 系列工质在 ORC 系统中的热稳定性进行了比较。Ginosar 等研究了环戊烷的热稳定性，发现空气对环戊烷的热分解起促进作用。然而，HFO-1234ze(Z)在 ORC 系统中的热稳定性还未见报道。

密度泛函理论（DFT）已经被广泛地用于研究有机工质的化学反应[8-11]和生物质的热解[12]。Benni Du 等[13]采用密度泛函理论得到了 CF_3CFCH_2+OH 反应的主要反应路径。Qu 等[14]研究了丙烯热解的反应路径，并详细地分析了 110 个过渡态和 50 个中间产物。密度泛函理论（DFT）从微观的角度解释了许多反应机理，对研究工质热解问题起了很关键的作用。

本文采用密度泛函理论（DFT）计算研究了 HFO-1234ze(Z)的热解反应路径和可能生成的产物。

1 计算细节

1.1 设计反应路径

整个热解反应主要分为均裂反应和抽提反应。根据 Qu 等人的研究[14]，在热解初期，CF_3CH=CHF 会从基态激发到三重激发态 CF_3CFCH_2。之后通过均裂反应生成不同种类的自由基（主要为 H，F 和 CF_3）。最后，CF_3CH=CHF 中的 H 和 F 原子会被自由基抽离，从而生成 CF_3H，CF_4 和 HF 等物质。具体的反应路径详见图 1,5 和 7。

1.2 计算方法

本文所有的量子化学计算均在 Gaussian 09 软件中进行。采用 M06-2X/6-31+G(d,p)基组对所有反应物，生成物进行结构优化并对过渡态进行计算。之后，在相同基组下对优化得到的结构和计算得到的过渡态进行振动频率分析，保证反应物和生成物无虚频且过渡态只存在一个虚频。另外，通过 IRC 计算确认过渡态连接反应物和生成物。

相应的反应能量在 M06-2X/6-31+G(d,p)基组下，通过计算获得。所有计算的条件为 T=298.15K 和 P=0.1 MPa。

2 结果与讨论

2.1 C-H 键, C-F 键 和 C-C 键的均裂反应

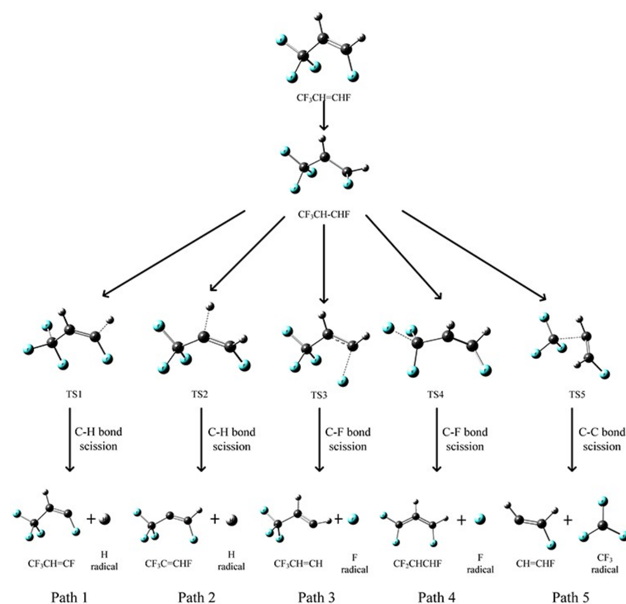


图 1 C-H 键，C-F 键 和 C-C 键的均裂反应的反应路径

Fig.1. The proposed reaction pathways initiated by the cleavage of C-H bond, C-F bond and C-C bond

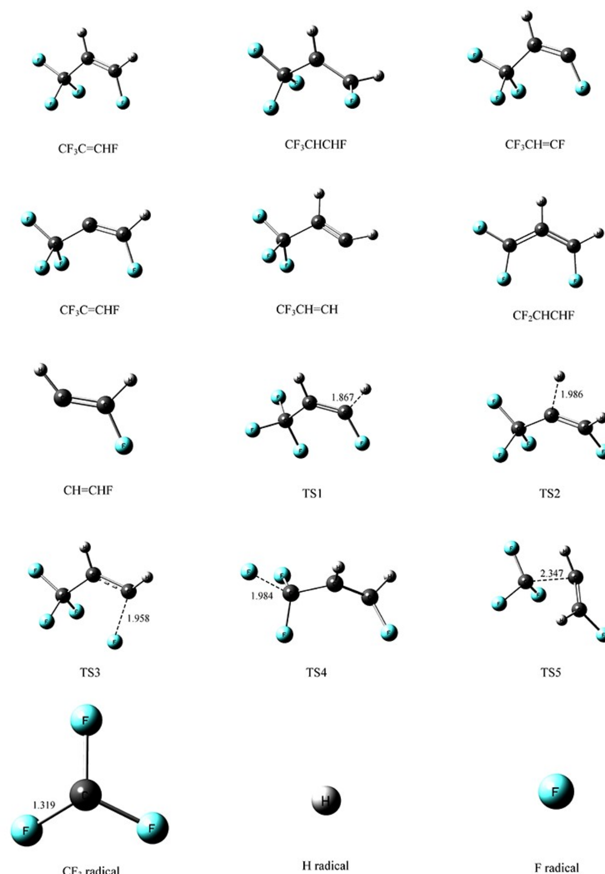


图 2 C-H 键, C-F 键 和 C-C 键的均裂反应中的反应物，生成物和过渡态。

Fig.2. Optimized geometries for reactants, transition states, and products initiated by the homolytic cleavage of C-H bond, C-F bond and C-C bond.

图 1 为 HFO-1234ze(Z)通过均裂反应生成各种自由基的反应路径。图 2 为均裂反应中的反应物，生成物以及过渡态的优化结构。值得强调地是，在发生分解反应时，基态的 $CF_3CH{=}CHF$ 会激发为三重激发态 $CF_3CH\text{-}CHF$，同时也会通过均裂反应直接生成自由基。但是通过图 3 可以看出，$CF_3CH{=}CHF$ 激发所需的能量比直接均裂反应所需的能量要低很多。所以，本文认为在热解最开始阶段 $CF_3CH{=}CHF$ 会优先激发为三重激发态 $CF_3CH\text{-}CHF$，然后才会进行均裂反应。

2.1.1 反应路径 1 和 2

从图 1 可以看出 $CF_3CH{=}CHF$ 中的 H 原子分别连接在不同的 C 原子上，所以 C-H 键的均裂反应应该有两条不同的反应路径（反应路径 1 和 2），相应的过渡态为 TS1 和 TS2。图 3 为反应路径 1-5 的能量图。在-CHF 基团上的 H 原子通过过渡态 TS1 离解从而生成 $CF_3CH{=}CF{+}H$，其活化能为 234.60 kJ mol^{-1}。与中间 C 相连的 H 原子经过过渡态 TS2 发生离解后产生 $CF_3C{=}CHF{+}H$，活化能为 240.43 kJ mol^{-1}。这两个反应路径所需的活化能相差不大。

3.1.2 反应路径 3 和 4

考虑 C-F 键的均裂反应。-CF 和-CF_3 基团中的 F 原子分别通过过渡态 TS3 和 TS4 产生离解。其中，-CF 基团中的 F 原子通过过渡态 TS3 离解产生 $CF_3CH{=}CH{+}F$,其活化能为 252.87 kJ mol^{-1}。对于-CF_3 基团中 F 原子的离解，只找到一个过渡态 TS4，其活化能为 277.52 kJ mol^{-1}。

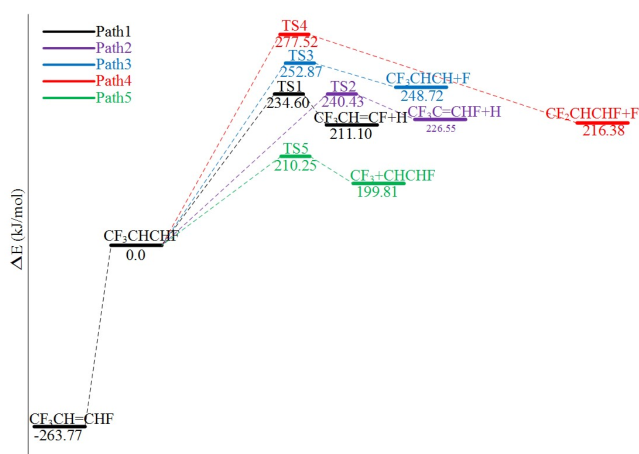


图 3 均裂反应中各反应路径能量图

Fig.3. The energy profiles of reaction pathways initiated by the homolytic cleavage.

3.1.3 反应路径 5

从图 1 可以看出，除了 H 和 F 原子，CF_3 基团也会在热解时发生离解。$CF_3CH\text{-}CHF$ 通过过渡态 TS5 发生均裂反应生成 $CF_3{+}CHCHF$，其活化能为 210.25 kJ mol^{-1}。从图 3 可以看出，CF_3 离解所需的活化能最低。

在最初的热分解反应中，F 原子因为其较高的反应活化能很难离解出来，所以在下面讨论中，只考虑了 CF_3 和 H 自由基与 HFO-1234ze(Z)的反应。

3.2 H 抽提反应和 F 抽提反应

以上讨论表明，CF_3 自由基和 H 自由基在热解初期的均裂反应中较容易产生。在后续的反应中，由于 CF_3 自由基和 H 自由基有较高的化学活性，会继续与 $CF_3CH{=}CHF$ 发生反应，将 $CF_3CH{=}CHF$ 中的原子从分子结构中抽提出来。

本文主要考虑 H 抽提反应和 F 抽提反应。图 4 表示链式反应的反应物，过渡态和生成物的优化结构。$CF_3CH{=}CHF + CF_3\cdot$ 和 $CH{=}CHF{+}\ H\cdot$ 反应路径如下：

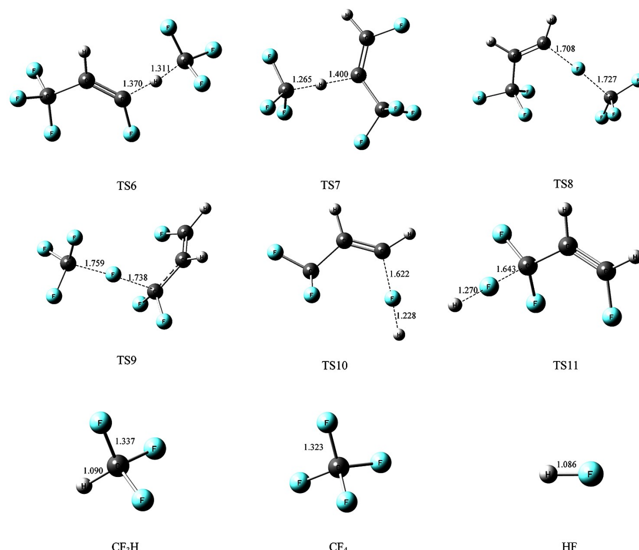


图 4 H 抽提反应和 F 抽提反应中的反应物，生成物和过渡态。

Fig.4. Optimized geometries for transition states, and products initiated by the H-abstraction and F-abstraction reactions.

3.2.1 反应路径 6~9

图 5 表示了 $CF_3CH{=}CHF{+}CF_3\cdot$ 反应路径，图 6 为 $CF_3CH{=}CHF{+}CF_3\cdot$ 反应能量图。-CHF 基团上的 H 原子被 CF_3 自由基抽离生成 $CF_3H{+}CF_3CHCF$,其过渡态为 TS6，活化能为 64.23 kJ mol^{-1}。同理，连接中间 C 原子的 H 原子通过过渡态 TS7 反应生成 $CF_3H{+}CF_3CCFH$，活化能为 68.36 kJ mol^{-1}。F 原子也会被 CF_3 自由基抽离生成不同的产物。反应路径 8 和 9 分别表示生成 CF_4 的反应路径，其活化能分别为 185.31 kJ mol^{-1} 和 167.17 kJ mol^{-1}。通过比较活化能可以看出，生成 CF_3H 比生成 CF_4 所需的活化能低

很多，这意味着，在 CF_3 自由基攻击 $CF_3CH{=}CHF$ 时， CF_3H 比 CF_4 更易产生。

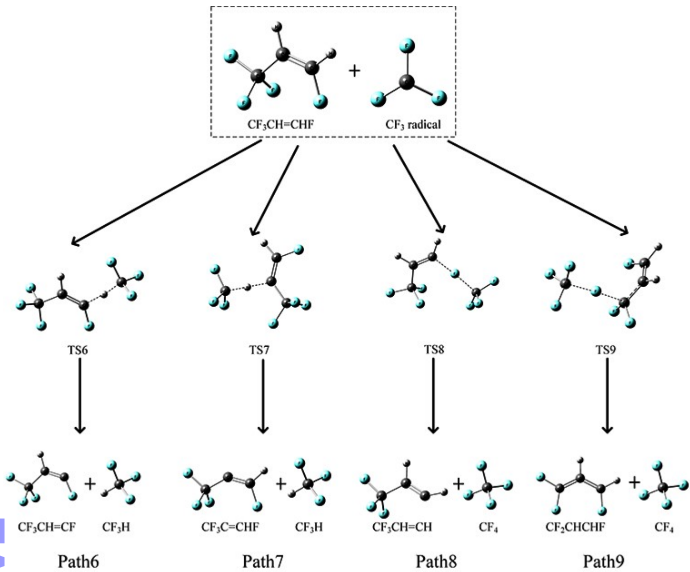


图 5 $CF_3CH{=}CHF{+}CF_3·$反应的路径

Fig.5. The proposed pathways of $CF_3CH{=}CHF{+}CF_3·$ reactions.

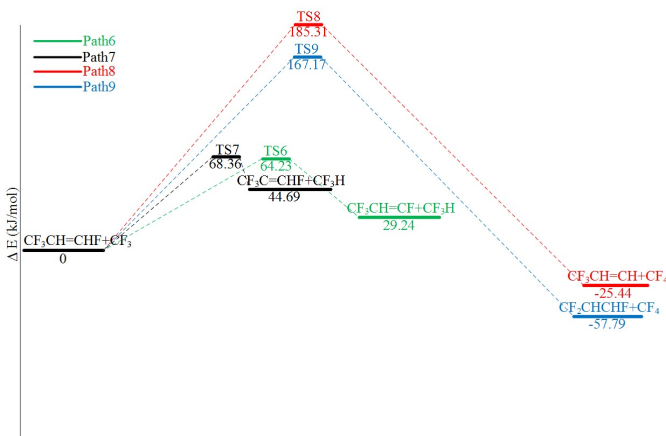


图 6 $CF_3CH{=}CHF{+}CF_3·$反应能量图

Fig.6.The energy profiles of reaction pathways initiated by the $CF_3CH{=}CHF{+}CF_3·$ reactions.

3.2.2 反应路径 10 和 11

图 7 表示了 $CF_3CH{=}CHF{+}H·$反应的路径，图 8 为 $CF_3CH{=}CHF{+}H·$反应能量图。-CHF 基团中的 F 原子被 H 自由基抽离生成 HF，其过渡态为 TS10，活化能为 154.93 kJ mol^{-1}.-CF_3 基团中的 F 原子也会被 H 自由基抽离，经过过渡态 TS11 生成 $HF{+}CF_2CHCHF$，其活化能为 143.14 kJ mol^{-1}。

比较反应活化能可以看出，生成 HF 所需的活化能在生成 CF_3H 和 CF_4 所需活化能之间。可以得出结论：在后续的链式反应中，CF_3H 最易产生，其次是 HF，CF_4 最难产生。

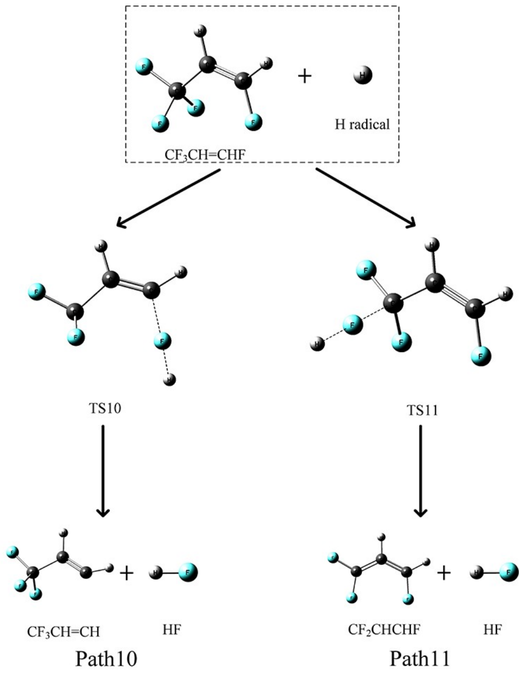


图 7 $CF_3CH{=}CHF{+}H·$反应路径

Fig.7. The proposed pathways of $CF_3CH{=}CHF{+}H·$ reactions.

表 1 为反应路径 6~11 的反应活化能，反应焓和吉布斯自由能。生成 CF_3H 所需的活化能最低，CF_3H 将成为热解反应的主要产物。相比于之前讨论的反应路径 1~5，生成 CF_4 和 HF 所需的活化能均低于均裂反应所需的最低能量（210.25 kJ mol-1），而且生成 CF_4 和 HF 的反应路径（反应路径 8~11）吉布斯自由能变化小于 0，这意味着生成 CF_4 和 HF 在热力学上是可行的。

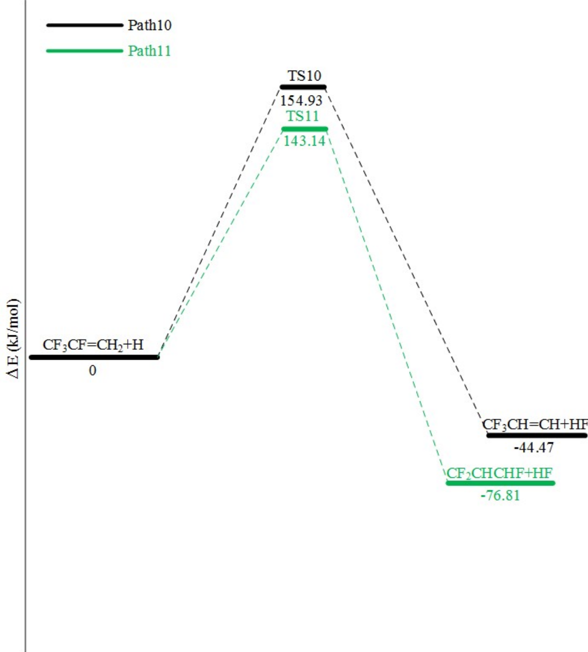


图 8 $CF_3CH{=}CHF{+}H·$ 反应能量图

Fig.8. The energy profiles of reaction pathways initiated by the $CF_3CH{=}CHF{+}H·$ reactions.

表 1 反应路径 6~11 的反应活化能（$\Delta G^{\#}_{298.15}$），反应焓（$\Delta_r H^{\theta}_{298.15}$）和反应吉布斯自由能变($\Delta_r G^{\theta}_{298.15}$)

Table.1. Reaction Activation Energies ($\Delta G^{\#}_{298.15}$), Reaction Enthalpies ($\Delta_r H^{\theta}_{298.15}$) and Reaction Gibbs Free Energies ($\Delta_r G^{\theta}_{298.15}$) for pathway 6~11

Reaction pathways	$\Delta G^{\#}_{298.15}$ (kJ/mol)	$\Delta_r H^{\theta}_{298.15}$ (kJ/mol)	$\Delta_r G^{\theta}_{298.15}$ (kJ/mol)
Path6	64.23	29.24	23.08
Path7	68.36	44.69	36.49
Path8	185.31	-25.44	-21.92
Path9	167.17	-57.79	-61.25
Path10	154.93	-44.47	-63.66
Path11	143.14	-76.81	-102.99

4 结论

1）采用 DFT 方法对 HFO-1234ze(Z)的热稳定进行研究，对可能的产物（CF_3H，CF_4 和 HF）进行了分析。

2)HFO-1234ze 在分解初期会优先从基态激发成三重激发态。

3）在发生均裂反应时，CF_3 和 H 自由基容易产生，F 自由基较难产生

4）在随后的链式反应中，生成 CF_3H，CF_4 和 HF 所需的活化能比均裂反应所需的能量都要低，其中生成 CF_3H 所需的活化能最低。这 3 种产物都有可能在链式反应中产生。

参考文献

[1] Tanaka K and Higashi Y, *Thermodynamic properties of HFO-1234yf (2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene).* International journal of refrigeration, 2010. **33**(3): p. 474-479.

[2] Yamada N, Mohamad M N A, and Kien T T, *Study on thermal efficiency of low-to medium-temperature organic Rankine cycles using HFO− 1234yf.* Renewable Energy, 2012. **41**: p. 368-375.

[3] HU Peng, CHEN Longxiang, ZHU Wanbao, et al., *Isothermal VLE measurements for the binary mixture of 2, 3, 3, 3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf)+ 1, 1-difluoroethane (HFC-152a).* Fluid Phase Equilibria, 2014. **373**: p. 80-83.

[4] HU Peng, CHEN Longxiang, and CHEN Zeshao, *Vapor–liquid equilibria for binary system of 2, 3, 3, 3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf)+ isobutane (HC-600a).* Fluid Phase Equilibria, 2014. **365**: p. 1-4.

[5] Kamiaka T, Dang C, and Hihara E, *Vapor-liquid equilibrium measurements for binary mixtures of R1234yf with R32, R125, and R134a.* International Journal of Refrigeration, 2013. **36**(3): p. 965-971.

[6] DAI Xiaoye, SHI Lin, AN Qingsong, et al., *Chemical kinetics method for evaluating the thermal stability of Organic Rankine Cycle working fluids.* Applied Thermal Engineering, 2016. **100**: p. 708-713.

[7] Angelino G and Invernizzi C, *Experimental investigation on the thermal stability of some new zero ODP refrigerants.* International Journal of Refrigeration, 2003. **26**(1): p. 51-58.

[8] Mishra B K, Chakrabartty A K, and Deka R C, *Theoretical investigation of the gas-phase reactions of CF2ClC (O) OCH3 with the hydroxyl radical and the chlorine atom at 298 K.* Journal of molecular modeling, 2013. **19**(8): p. 3263-3270.

[9] Mishra B K, Lily M, Chakrabartty A K, et al., *Theoretical investigation of atmospheric chemistry of volatile anaesthetic sevoflurane: reactions with the OH radicals and atmospheric fate of the alkoxy radical (CF 3) 2 CHOCHFO: thermal decomposition vs. oxidation.* New Journal of Chemistry, 2014. **38**(7): p. 2813-2822.

[10] Lily M, Mishra B K, and Chandra A K, *Kinetics, mechanism and thermochemistry of the gas phase reactions of CF 3 CH 2 OCH 2 CF 3 with OH radicals: A theoretical study.* Journal of Fluorine Chemistry, 2014. **161**: p. 51-59.

[11] Gour N K, Deka R C, Singh H J, et al., *Theoretical study on the gas-phase reactions of ethyl butyrate with OH radicals at 298 K.* Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, 2014. **145**(11): p. 1759-1767.

[12] LIU Chao, ZHANG Yayun, and HUANG Xiaolu, *Study of guaiacol pyrolysis mechanism based on density function theory.* Fuel Processing Technology, 2014. **123**: p. 159-165.

[13] DU Benni, FENG Changjun, and ZHANG Weichao, *Theoretical studies on the reaction mechanisms and rate constants for OH radicals with CF 3 CF CH 2.* Chemical Physics Letters, 2009. **479**(1): p. 37-42.

[14] QU Yena, SU Kehe, WANG Xin, et al., *Reaction pathways of propene pyrolysis.* Journal of computational chemistry, 2010. **31**(7): p. 1421-1442.